

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-152717

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5			
C 0 8 F 2/50	MDN			
G 0 3 F 7/004	5 0 3			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-295204

(22) 出願日 平成6年(1994)11月29日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 竹山 尚幹

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 楠本 武宏

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 植田 裕治

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 高感度及び高解像度の電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物を提供する。

【構成】 アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤及び架橋剤からなる電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物において、アルカリ可溶性樹脂がその主成分として部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノールを含有し、酸発生剤がN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルであり、架橋剤がメチロール基又はメチロールエーテル基を含む化合物であることを特徴とする電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物。

1

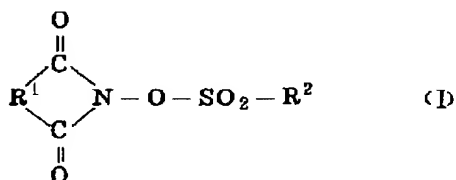
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤及び架橋剤からなる電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物において、アルカリ可溶性樹脂がその主成分として部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノールを含有し、酸発生剤がN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルであり、架橋剤がメチロール基又はメチロールエーテル基を含む化合物であることを特徴とする電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物。

【請求項2】 部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノールのアルキルエーテル化率が5～40モル%である、請求項1に記載の電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物。

【請求項3】 N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルが一般式 (I)

【化1】



(式中、R<sup>1</sup> は炭素数10以下のアリーレン基、炭素数6以下のアルキレン基又は炭素数6以下のアルケニレン基を表わすが、これらの基はさらに低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、アセチル基又はフェニル基で置換されていてもよく、R<sup>2</sup> は炭素数8以下のアルキル基、炭素数8以下のアルケニル基、炭素数8以下のアルコキシアルキル基、フェニル基又はナフチル基を表わすが、これらの基はさらに低級アルキル基、低級アルコキシ基、単環のアリール基又は塩素原子で置換されていてもよい。)で示されるエステルである請求項1又は2に記載の電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、256MビットDRAM及び1GビットDRAMの製造にも用いることが可能である、電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路の高集積化に伴って、酸触媒と化学増幅効果を利用した所謂、化学増幅型レジストが提案されている。このレジストの作用は、例えばネガ型レジストでは、248nmのエキシマーレーザー光を照射することによって酸発生剤から有機酸又は無機酸を発生させ、当該酸を触媒とする架橋剤の架橋により照射部のアルカリ可溶性樹脂を硬化(アルカリ現像液に不溶化)させ、一方、非照射部では酸の発生が起こらないのでアルカリ現像液に可溶となって、ネガ型パターンが得られるものである。

## 【0003】

2

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、248nmのエキシマーレーザー光を照射するリソグラフィでは得られる解像度は0.25μmが限界であり、例えば1GビットDRAMの製造には用いることができないという問題点がある。一方、電子線を用いるリソグラフィでは、直接描画方式なのでスループットが低いという問題点が従来から指摘されており、スループットを高くして(感度を高くして)集積回路の生産性を高める必要がある。しかしながら、レジストにおいて感度と解像度は相反する傾向にあり、高解像度のレジストでは低解像度のレジストよりも感度が低下するという問題点がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、1GビットDRAMの製造にも用いることが可能な、高解像度且つ高感度の電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物を開発すべく鋭意研究した結果、特定のアルカリ可溶性樹脂、特定の酸発生剤及び特定の架橋剤の組合せからなる組成物が上記目的を達成することを見出して本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤及び架橋剤からなる電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物において、アルカリ可溶性樹脂がその主成分として部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノールを含有し、酸発生剤がN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルであり、架橋剤がメチロール基又はメチロールエーテル基を含む化合物であることを特徴とする電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物である。

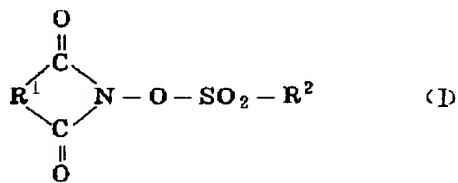
【0005】 部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノールのアルキルエーテル化率は好ましくは5～40モル%であり、より好ましくは10～35モル%であり、特に好ましくは15～25モル%である。部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノール以外のアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、部分的にアルキルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノール(この樹脂の好ましいアルキルエーテル化率は5～20モル%である)、ビニルフェノールとスチレンとの共重合体(共重合体中のビニルフェノールの割合は50モル%以上が好ましい)、イソプロペニルフェノールとスチレンとの共重合体(共重合体中のイソプロペニルフェノールの割合は50モル%以上が好ましい)、及び水素添加ポリビニルフェノール等が挙げられる。部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノール以外のアルカリ可溶性樹脂を混合する場合にその割合は、全アルカリ可溶性樹脂中、通常20重量%以下である。部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノール、及び部分的にアルキルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノールにおけるアルキルエーテルとしては、直鎖又は分岐状のものが挙げられ、好ましくは炭素数1～4のものが挙げられる。特に好ましくはメチルエーテル又はエチルエーテルが挙げられる。部分的にアルキルエーテル化されたポリビニルフェノールはポリビニルフェノールとハロゲン化

アルキルとを、例えばG. N. Vyasら著、Org. Syntheses Coll. Vol. IV, 836(1963)等に記載の方法で反応させることにより製造することができる。又、部分的にアルキルエーテル化された水素添加ポリビニルフェノールは例えば水素添加ポリビニルフェノールとハロゲン化アルキルとを、上記のG. N. Vyasらの方法によりエーテル化して製造することができる。水素添加ポリビニルフェノールはポリビニルフェノールを常法に従って水素添加することにより製造することができる。この場合の水素添加率は、水素添加することにより製造される樹脂のアルカリ可溶性を損なわない範囲で適宜、設定される。アルカリ可溶性樹脂の分子量は、GPC法により求めたポリスチレン換算重量平均分子量で、通常1000~10000であり、好ましくは1500~8000であり、特に好ましくは2000~5000である。

【0006】N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルとしては、例えば一般式(Ⅰ)

【0007】

【化2】



【0008】(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数10以下のアリーレン基、炭素数6以下のアルキレン基又は炭素数6以下のアルケニレン基を表わすが、これらの基はさらに低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、アセチル基又はフェニル基で置換されていてもよく、 $\text{R}^2$  は炭素数8以下のアルキル基、炭素数8以下のアルケニル基、炭素数8以下のアルコキシアルキル基、フェニル基又はナフチル基を表わすが、これらの基はさらに低級アルキル基、低級アルコキシ基、単環のアリール基又は塩素原子で置換されていてもよい。)で示されるエステル等が挙げられる。N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステルの具体例としては、

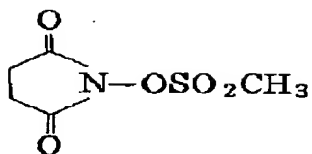
【0009】

【化3】

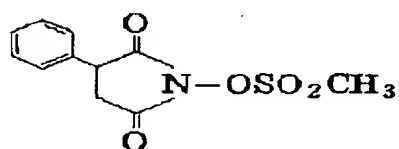
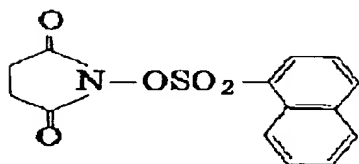
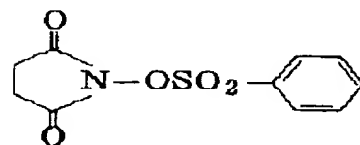
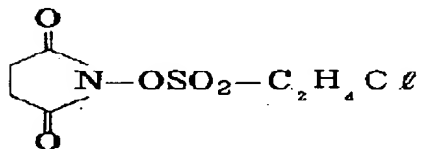
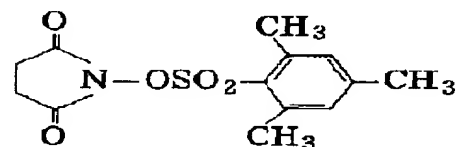
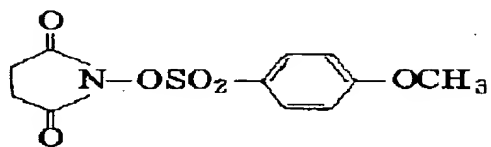
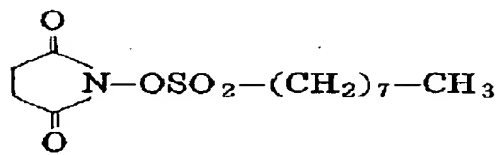
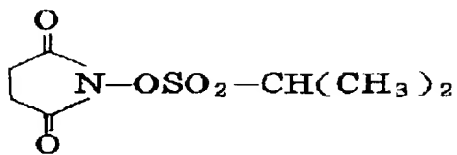
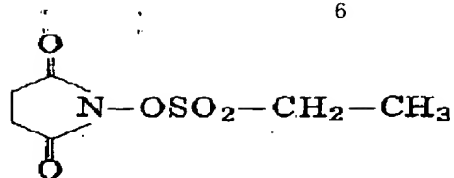
(4)

特開平8-152717

5



6

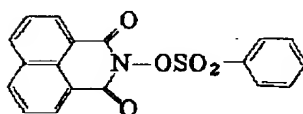
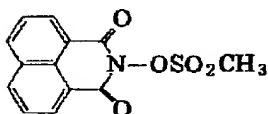
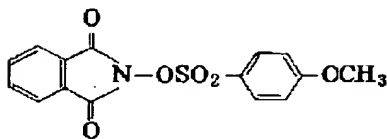
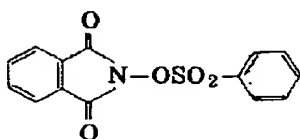
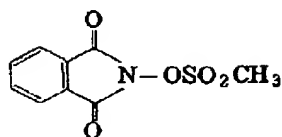
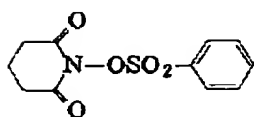
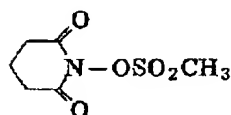
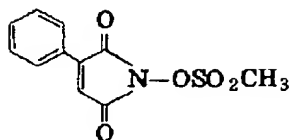
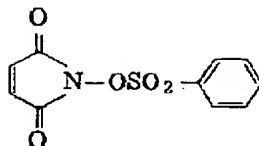
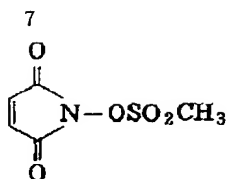


【0010】

【化4】

(5)

8

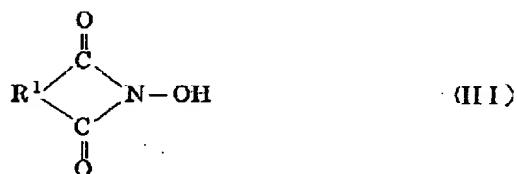


【0011】等が挙げられる。

【0012】一般式(I)で示されるエステルは、例えばG. F. Jaubert 著, Ber., 28, 360(1895)、D. E. Ames 著, J. Chem. Soc., 3518 (1955) 又は M. A. Stolberg 著, J. Amer. Chem. Soc., 79 2615 (1957)等に記載の方法により製造される一般式(III)

【0013】

【化5】



【0014】(式中、R<sup>1</sup> は前記と同じ意味を有す

る。)で示される環状N-ヒドロキシイミド化合物と、一般式(II)

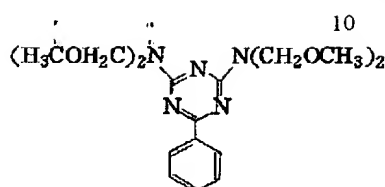
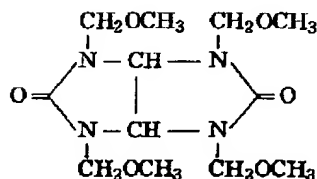
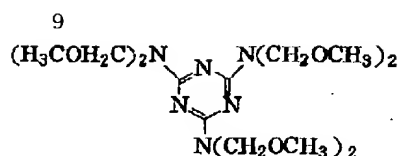


(式中、R<sup>2</sup> は前記と同じ意味を有する。)で示されるスルホン酸クロリドとを、塩基性条件下に、例えば、L. Bauer 著, J. Org. Chem., 24, 1293 (1959)等に記載の方法に従い製造することができる。一般式(I)で示されるエステルは単独で、又は2種以上混合して用いられる。

【0015】メチロール基又はメチロールエーテル基を含む化合物としては、例えば特開平1-293339号及び特開平5-210239号に記載の架橋剤が挙げられる。好ましい架橋剤としては、例えば

40 【0016】

【化6】



【0017】等が挙げられる。メチロール基もしくはメチロールエーテル基を含む架橋剤は単独で、或いは2種以上混合して用いられる。

【0018】電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物における好ましい組成比はアルカリ可溶性樹脂50～95重量%、架橋剤1～30重量%、酸発生剤1～25重量%である。電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物には、必要に応じて、接着性改良剤等の当該技術分野で慣用されている各種の添加物を加えてもよい。

【0019】レジスト液は上記ネガ型レジスト組成物を全混合物中で通常10～50重量%の割合になるように、溶剤に混合して調製される。この場合に用いる溶剤としては、例えばエチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸エチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン又はキシレン等があげられる。上記溶剤は単独で又は2種類以上混合して用いられる。

#### 【0020】

【実施例】実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。尚、実施例中、特に記載の無い場合は部数は重量部を示す。

#### 【0021】参考例1

ポリ(p-ビニルフェノール)〔リンカーM(丸善石油化学製)；重量平均分子量4900〕400gをアセトン2リットル中に溶解後、炭酸カリウム250g及び沃化エチル84gを加えて10時間加熱還流した。反応混合物を濾過し、得られた濾液を水10リットル中に注いだ。得られた沈澱物に酢酸エチル2リットルを加えて溶解し、得られた溶液を5%酢酸水1リットルを用いて洗浄した。洗液が中性を示すまで有機層を水で洗浄後、溶媒を減圧下に留去した。濃縮残りを1リットルのアセトンに溶解後、水10リットル中に注いだ。沈澱物を濾過、乾燥して部分的にエ

チルエーテル化されたポリ(p-ビニルフェノール)を得た。<sup>1</sup>H-NMRにより求めたエチルエーテル化率は16モル%であった。

#### 【0022】参考例2及び3

沃化エチルの使用量を各々104g及び115gに変える以外は参考例1と同様にして、エチルエーテル化率がそれぞれ20モル%及び22モル%の部分的にエチルエーテル化されたポリ(p-ビニルフェノール)を得た。

#### 20 【0023】実施例1

参考例1で得た部分的にエチルエーテル化されたポリ(p-ビニルフェノール)13.5部、ヘキサメチロールメラミンヘキサメチルエーテル(架橋剤)1.0部及びN-ヒドロキシスクシンイミドプロピルスルホン酸エステル(酸発生剤)3.0部をジエチレングリコールジメチルエーテル48部に溶解した。この溶液を孔径0.1μmのテフロン製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。これを常法により洗浄したシリコンウエハーにスピコートを用いて0.7μm厚に塗布した。次いでシリコンウエハーをホットプレート上で100℃・1分プリベークした。次に、プリベーク後の塗膜に加速電圧50KeVで走査電子線をパターン照射した。照射後、ウエハーをホットプレート上で90℃・1分加熱して潜像を形成した。これをテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの2.38重量%水溶液で1分間現像して0.18μmのラインアンドスペースパターンを得た。0.18μmのラインアンドスペースパターンを、現像残りなくバーチカルに現像できる照射量(実効感度)を求めたところ、10μC/cm<sup>2</sup>であった。

#### 40 【0024】実施例2及び3

参考例1で得た樹脂に代えて各々、参考例2及び参考例3で得た樹脂を用いる以外は、実施例1と同様にしてネガ型パターンを得た。

#### 【0025】実施例4～6

実施例1で用いたN-ヒドロキシスクシンイミドプロピルスルホン酸エステルに代えて各々、N-ヒドロキシスクシンイミドエチルスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドイソプロピルスルホン酸エステル及びN-ヒドロキシスクシンイミドペンチルスルホン酸エステルを用い、且つ、参考例2で得た樹脂を用いる以外

は、実施例 1 と同様にしてネガ型パターンを得た。実施例 2 ～ 6 で用いた樹脂のエチルエーテル化率及び一般式 (I) のエステルの置換基  $R^2$  の種類と得られた結果と \*

\* を、実施例 1 と一緒に表 1 に示す。

【0026】

【表 1】

実施例	樹脂のエーテル化率 (モル%)	式(I) のエステルの種類 [ $R^2$ ]	実効感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )
1	16	プロピル	10	0.18
2	20	プロピル	7	0.18
3	22	プロピル	7	0.18
4	20	エチル	8	0.18
5	20	イソプロピル	7	0.18
6	20	ペンチル	7	0.18

【0027】

20 ※用いることができるばかりでなく、高感度であって集積回路の生産性を向上させることができる。

【発明の効果】 本発明の電子線用化学増幅ネガ型レジスト組成物は高解像度であって 1 G ビット DRAM の製造にも※

フロントページの続き

(72) 発明者 中野 由子

大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 98 号 住  
友化学工業株式会社内

(72) 発明者 岡 裕美

大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 98 号 住  
友化学工業株式会社内